

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-022806

(43)Date of publication of application : 25.01.1990

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 1/01

H01G 4/12

H01G 4/30

H01G 4/30

(21)Application number : 63-172450

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1988

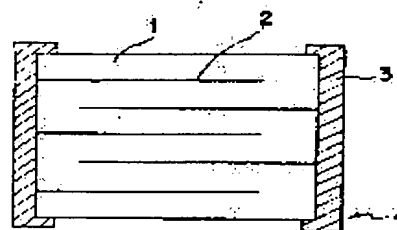
(72)Inventor : MORI YOSHIKI
TAKAGI HIROSHI
SAKABE YUKIO

(54) LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a capacitor having no problem of migration in internal electrodes and having high dielectric constant by adding a reduction preventing agent in dielectric ceramic containing lead oxide and forming the internal electrode layers of copper or a copper alloy.

CONSTITUTION: A metallic paste for forming an internal electrode 2 is printed on a green sheet of dielectric ceramics 1 by the screen printing process. Several such green sheets are laid one over another and thermocompression bonded together to provide an unbaked laminate. The unbaked laminate 4 is baked subsequently. When the laminate to be baked includes the green sheets of dielectric ceramic containing lead oxide and the metallic paste for inner electrodes containing copper, it must be held within an atmosphere of oxygen partial pressure such as the one wherein the dielectric is not reduced and the internal electrodes are not oxidized. The addition of a reduction preventing agent in the dielectric causes the bakable oxygen partial pressure in the atmosphere to extend particularly towards the side of a lower oxygen partial pressure. Accordingly, nondefective products can be obtained at high rate within an appropriate reducing atmosphere without need of strictly controlling the oxygen partial pressure.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

③ 公開特許公報(A) 平2-22806

⑫ Int.Cl.³H 01 G 4/12
1/01
4/12
4/30

識別記号

3 5 8

3 6 1

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

7048-5E

7924-5E

7048-5E

7048-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)1月25日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑭ 発明の名称 積層セラミックコンデンサ

⑮ 特 願 昭63-172450

⑯ 出 願 昭63(1988)7月11日

⑰ 発 明 者 森 嘉 朗 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑱ 発 明 者 鷹 木 洋 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑲ 発 明 者 坂 部 行 雄 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑳ 出 願 人 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神2丁目26番10号

㉑ 代 理 人 弁理士 青山 蓼 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミックコンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1)複数個の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に介在された内部電極層とから構成された積層体の両端面に前記内部電極層に電気接続される外部電極が形成された積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層は酸化鉛を含む誘電体セラミックに還元防止剤が添加含有されたものからなり、前記内部電極層は銅または銅合金からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

(2)内部電極がガラスフリットを添加した銅または銅合金からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の積層セラミックコンデンサ。

(3)内部電極が誘電体粉末および/または還元防止剤を添加した銅または銅合金からなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の積層セラミックコンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は積層セラミックコンデンサに関する。

従来の技術

積層セラミックコンデンサは、各誘電体セラミック層間に内部電極層を介在させ、両面を同時焼成することにより得られる積層構造体であり、通常のコンデンサに比べて小型でかつ大容量を得られるという利点を有し、現在すでに実用に供されている。

積層セラミックコンデンサの誘電体材料としては、比較的高い誘電率が得られ、低温での焼成が可能であるという理由から、最近では鉛を含む誘電体セラミックが広く用いられる。しかし、このような誘電体を還元雰囲気中で焼成すると一般に焼結特性が阻まれるため、該誘電体と同時焼成する内部電極材料としては、酸化雰囲気中で焼成しても酸化、溶解せず、また該誘電体と反応しない安定な銅-パラジウム合金等の貴金属が一般的に用いられる。

発明が解決しようとする課題

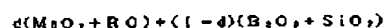
しかしながら、銀-パラジウム合金は非常に高価な材料であるため製造コストが高くなり、また使用中での銀のマイグレーションにより特性が劣化したり、導電率が小さいため等価直列抵抗が大きくなる等の欠点を有する。

課題を解決するための手段

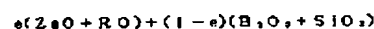
本発明者は、内部電極として、銅または銅合金を用いれば、酸化鉛を含む誘電体セラミックの持つ高い誘電率を保ちつつ、低コストでかつ $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上の高い絶縁抵抗を有する積層セラミックコンデンサを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、複数の誘電体セラミック層と、該誘電体セラミック層間に介在された内部電極層とから構成された積層体の両端面に前記内部電極層に電気接続される外部電極が形成された積層セラミックコンデンサにおいて、前記誘電体セラミック層は酸化鉛を含む誘電体セラミックに還元防止剤が添加含有されたものからなり、前

本発明における還元防止剤とは、例えば、一般式、



あるいは、



〔式中、ROはMgO、CaO、SrOおよびBaOなる群から選ばれる少なくとも1種以上の成分、 d および e は定数〕

等により示される組成を有する材料をいい、通常、所定量の各成分の氧化物、炭酸塩または水酸化物をボールミル中で湿式混合・粉砕し、蒸発・乾燥して粉末を得、該粉末をアルミルツボ中で保持した後、急冷してガラス化し、粉砕・篩別して得られるものであるが、特にこの組成に限定するものではない。

本発明の誘電体セラミックスは、前記誘電体粉末に前記還元防止剤を所定の割合で添加し、これにポリビニルブチラール系のバインダーおよびエタノールのような有機溶媒を加え、ボールミル中で湿式混合した後、公知のドクターブレード法に

特開平2-22806(2)

記内部電極層は銅または銅合金からなることを特徴とする積層セラミックコンデンサを提供するものである。

さらに本発明によれば、内部電極として、ガラスフリットを添加した銅または銅合金、或いは前記の誘電体粉末および/または還元防止剤を添加した銅または銅合金を用いることにより耐テラミネーション性を付与した積層セラミックコンデンサを提供することも可能である。用いる誘電体粉末は、例えば、一般式



〔式中、 a 、 b および c は定数〕

等により示される組成を有する酸化鉛を含む誘電体セラミックからなる公知の材料であり、通常、所定量の Pb_2O_3 、 MgCO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 および ZnO 等をボールミル中で湿式混合し、蒸発・乾燥して混合粉末を得、該粉末をさらに焼成し、粉砕・篩別して得られるものであるが、特にこの組成に限定するものではない。

より成形し、乾燥することにより得られる適当な形状寸法を有するセラミックグリーンシートを準備し、このシートの上に内部電極となる金属ペーストを公知のスクリーン印刷法で印刷し、これを何層か積み重ねて、さらに焼成することによって得られる。

本発明の内部電極としては、主に銅または銅合金が挙げられ、また、ホウケイ酸鉛、ホウケイ酸ビスマスのようなガラスフリットを添加した銅または銅合金、さらに誘電体粉末および/または還元防止剤を添加した銅または銅合金も用いることもできるが、これらの添加物は積層セラミックコンデンサの特性を損わない範囲の量であればよい。

本発明の外部電極としては、銅または銅合金、或いはガラスフリット、誘電体粉末および/または還元防止剤を添加した銅または銅合金、或いは銀、パラジウムまたは銀-パラジウム合金等が挙げられるが、積層コンデンサの使用用途、使用場所により適宜の材料を用いることができる。

以下、本発明の一具体例を添付図面にもとづき

特開平2-22806 (3)

詳細に説明する。

第1a～1c図は、本発明の積層セラミックコンデンサの各具体例の断面図である。

本発明のコンデンサの典型的な構造は第1a図に示すような積層体構造であり、その製造方法は、まず、清純グリーンシート状の誘電体セラミックス(1)に内部電極(2)となる金属ペーストを公知のスクリーン印刷法で印刷し、これを何層か重ねて熱圧着して未焼成の積層体を得る。次いで、得られた未焼成の積層体(4)を焼成するが、本発明のように酸化鉛を含む誘電体セラミックとなるグリーンシートおよび銅系の内部電極となる金属ペーストを含む積層体を焼成する場合、該誘電体が還元されずかつ該内部電極が酸化されない酸素分圧雰囲気下に保持する必要がある。すなわち、誘電体が還元されると絶縁抵抗が低下し、内部電極が酸化されると等価直列抵抗が増大するため、いずれの場合もコンデンサとしての機能を失う。

鉛および銅の酸素分圧と温度の関係については、エル・エス・ダーケー(L. S. Darken)、アール

・ダブリュー・ガリー(R. W. Gurry)らがフィジカル・ケミストリー・オブ・メタルズ(Physical Chemistry of Metals)(1959)で発表しており、第2図に示すように、 $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ の反応式で示される銅より下方の領域では銅は酸化されず、 $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$ の反応式で示される銅より上方の領域では酸化鉛は還元されない。したがって、理論的には、この2つの領域では含まれた領域で積層体を焼成すれば最良であるが、該領域は非常に狭い範囲(例えば、1000℃では酸素分圧が約 5×10^{-7} ～約 $8 \times 10^{-8}\text{atm}$)であり、実際には該範囲に酸素分圧をコントロールすることは生産技術的に困難である。しかしながら、本発明によれば、誘電体に還元防止剤を添加したことにより、焼成可能な雰囲気下の酸素分圧が特に低酸素分圧側に広がるため、酸素分圧を厳密にコントロールしなくても適当な還元雰囲気下で良品率の高い製品を得ることができる。焼成後に積層体の各誘電体層が並列接続となるように外部電極(3)となる金属ペーストを塗布し、焼成化

して積層体セラミックコンデンサ(4)を得る。第1b図に示すような本発明の他の具体例においては、ある金属(例えば銅)からなる外部電極(3A)を形成し、さらにその上に他の金属(例えば銀)からなる外部電極(3B)を形成してもよい。また第1c図に示すような本発明のさらに他の具体例においては、各層が異種の金属(例えば銅合金、パラジウム)からなる外部電極(3C)、(3D)を形成してもよい。

なお、前記内部電極(2)および外部電極(3)として用いる金属ペーストは、約0.1～5μmの金属粉末に有機ワニスであるエポキシ樹脂を加え、n-テレピネオール等の溶媒中に分散させたものである。該内部電極および外部電極の層厚は、コンデンサの容量によっても異なるが、好ましくは各々、約0.5～5μm、約10～80μmである。

実施例

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

第1表および第2表に本実施例の積層セラミックコンデンサの製造条件およびその電気的特性を示す。

還元防止剤の調製:

一般式、



{式中、ROは MgO 、 CaO 、 SrO および BaO なる成分から選ばれる少なくとも1種以上の成分、 a 、 b 、 c および d は定数]

で示される組成からなり、第1表に示すような各種成分比率を有する還元防止剤を得るため、各成分の酸化物、炭酸塩または水酸化物を混合・粉砕し、高圧・乾燥して粉末を得、該粉末をアルミルツボ中、温度1300℃で1時間保持した後、急冷してガラス化し、200メッシュの篩を通過するように粉砕した。

誘電体粉末の調製:

一般式、



〔式中、a、bおよびcは定数〕

で示される組成からなり、第2表に示すような各組成成分比率を有する誘電体粉末を得るため、所定量の Pb_2O_3 、 $MgCO_3$ 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 および ZnO をボールミル中で16時間湿式混合し、蒸発・乾燥して混合粉末を得、該粉末をジルコニア質の坩堝中、680～730℃で2時間焼成した後、200メッシュの篩を通過するように粗砕した。

かくして調整された誘電体粉末にガラス化した還元防止剤を第1表および第2表に示す割合で添加し、これにポリビニルブチラル系のバインダーおよびエタノールを加えてボールミル中で16時間湿式混合し、混合粉末を得た。

ここで、第1表中の本発明の実施例(試料番号1～12)は、一定の成分組成($80 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 15 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 5 PbTiO_3$)(モル%)の誘電体粉末に各々成分比率を変えた還元防止剤を添加したものであり、一方、第2表中の本発明の実施例(試料番号1～15)は、各々成分比率を変えた誘電体粉末に一定の成分組成(5

特開平2-22806(4)

$Li_2O + 15 BaO + 15 CaO + 10 SrO + 5 MgO + 20 B_2O_3 + 30 SiO_2$)(モル%)の還元防止剤を添加したものである。

次いで該混合粉末をドクターブレード法によりシート成形し、乾燥後に適当な大きさにカットし誘電体セラミックのシートを得た。得られた該シートの片面にスクリーン印刷法で銅ペーストを印刷して内部電極を形成し、次いでこれを前記第1図に示すような構成で積層重ね、熱圧着して積層体を得た。未焼成の積層体を N_2 、 H_2 および H_2O からなる混合ガス等の還元雰囲気下、730～1050℃で2時間焼成した。焼成後に積層体の両端面に銀ペーストを塗布し、真空雰囲気中、800℃で焼き付け、内部電極と電気接続された外部電極を形成した。このようにして本発明の積層セラミックコンデンサを得た。該コンデンサの寸法は以下に示すとおりである。

(コンデンサの寸法)

外觀寸法:

幅: 4.8 mm

長さ: 5.6 mm

厚さ: 1.2 mm

有効誘電体層の厚さ: 3.2 μm

誘電体層数: 17枚

内部電極層の厚さ: 3 μm

内部電極面積: 21.5 mm²

外部電極層の厚さ: 60 μm

得られた焼成体について、ふくしん液に漬けて焼結度の試験を行ない、最適焼成温度を決定した。

得られた積層セラミックコンデンサの試料について、温度25℃における1 KHz、1 V r.m.sでの誘電率(ϵ)、誘電損失($\tan \delta$)、および+20℃を基準とする-25～+85℃の温度範囲での誘電率の温度特性を測定した。以上の測定結果を第1表および第2表に示した。

なお、温度特性に関して記載したB、C、D、E、Fなる記号はJIS規格による温度特性を意味する。各特性について詳細に説明

すれば、以下のとおりである。

B特性: 20℃における静電容量を基準として、

-25℃～+85℃における容量変化率が-10～+10%を越えない。

C特性: 20℃における静電容量を基準として、

-25℃～+85℃における容量変化率が-20～+20%を越えない。

D特性: 20℃における静電容量を基準として、

-25℃～+85℃における容量変化率が-30～+20%を越えない。

E特性: 20℃における静電容量を基準として、

-25℃～+85℃における容量変化率が-55～+20%を越えない。

F特性: 20℃における静電容量を基準として、

-25℃～+85℃における容量変化率が-80～+30%を越えない。

比較例1

$80 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 15 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 5 PbTiO_3$ (モル%)なる一定の成分組成の誘電体粉末に全く還元防止剤を添加しない

特開平2-22806(5)

以外は、実施例1と同一の方法で焼成セラミック
スコンデンサー(第1表中の試料番号13)を作製
した。実施例1と同一の方法で測定した電気的
特性を第1表に示す。

第 1 表

	試料 番号	誘電体 粉末 (重量%)	還元防 止剤 (重量%)	還元防止剤 (モル%)							焼成 温度 (°C)	電 気 的 特 性			
				Li ₂ O	BaO	CaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂		誘電率 ε	誘電損失 tan δ (%)	絶縁抵抗 (Ω・cm)	温度特性
実施例	1	99	1	5	54	8	8	0	20	20	1050	12500	2.6	10 ¹⁰ 以上	F
	2	99	1	6	0	10	0	0	34	50	1000	10300	2.8	"	F
	3	99	1	19	10	10	5	5	20	31	1030	12000	2.9	"	F
	4	99	1	5	10	10	5	5	33	26	1000	11600	2.9	"	F
	5	99	1	5	15	15	10	5	20	30	1000	12800	2.5	"	F
	6	98	2	"	"	"	"	"	"	"	980	9900	2.8	"	F
	7	95	5	"	"	"	"	"	"	"	950	6100	2.2	"	F
	8	90	10	"	"	"	"	"	"	"	910	2200	1.8	"	D
	9	85	15	"	"	"	"	"	"	"	890	1900	1.5	"	C
	10	80	20	"	"	"	"	"	"	"	850	1500	0.8	"	C
	11	70	30	"	"	"	"	"	"	"	770	950	0.2	"	B
	12	60	40	"	"	"	"	"	"	"	730	600	0.1	"	B
比較例	13	100	0	-	-	-	-	-	-	-	1050	890	15.0	10 ⁹	C

特開平2-22806 (6)

第 2 表

試料 番号	還元 防止剤 (重量%)	誘電体 粉末 (重量%)	誘電体粉末の組成 (重量%)			焼成 温度 (℃)	電 気 的 特 性			
			$Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$Pb(Zr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	$PbTiO_3$		誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot cm$)	温度特性
実 施 例	1	1.0	99.0	89.0	10.0	1030	14900	2.9	10^{10} 以上	F
	2	1.0	99.0	80.0	10.0	1000	13200	3.2	"	F
	3	1.0	99.0	80.0	15.0	990	12600	2.7	"	F
	4	1.0	99.0	98.5	1.0	1000	10000	1.9	"	F
	5	1.0	99.0	59.5	40.0	1000	11500	3.8	"	F
	6	10.0	90.0	89.0	1.0	910	3200	1.9	"	D
	7	10.0	90.0	80.0	10.0	900	3000	2.2	"	D
	8	10.0	90.0	80.0	15.0	900	2950	1.7	"	D
	9	10.0	90.0	98.5	1.0	900	2800	0.8	"	D
	10	10.0	90.0	59.5	40.0	900	3000	2.1	"	D
	11	20.0	80.0	89.0	1.0	850	1600	0.9	"	C
	12	20.0	80.0	80.0	10.0	850	1550	0.9	"	C
	13	20.0	80.0	80.0	15.0	850	1500	0.7	"	C
	14	20.0	80.0	98.5	1.0	850	1500	0.4	"	C
	15	20.0	80.0	59.5	40.0	850	1550	1.0	"	C

実施例 2

$80 Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - 15 Pb(Zr_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - 5 PbTiO_3$ (モル%) なる一定の成分組成の誘電体粉末に対し、一般式、

$$d(MnO_2 + RO) + (1-d)(BaO_2 + SiO_2)$$

或いは、

$$e(ZnO + RO) + (1-e)(BaO_2 + SiO_2)$$

[式中、ROはMgO、CaO、SrOおよびBaOなる群から選ばれる少なくとも1種以上の成分、dおよびeは定数]

により示される組成からなり、第3表および第4表に示すような各種成分比率の還元防止剤を添加する以外は、実施例1と同一の方法で積層セラミックコンデンサ(第3表中の試料番号1-12および第4表中の試料番号1-12)を作製した。その電気的特性を第3表および第4表に示す。

比較例 2

還元防止剤を全く添加しない以外は、実施例2と同一の方法で積層セラミックコンデンサ(第3表中の試料番号13および第4表中の試料番号

13)を作製した。その電気的特性を第3表および第4表に示す。

特開平2-22806(7)

第 3 表

	試料 番号	誘電体 粉末 (重量%)	還元防 止剤 (重量%)	還元防止剤 (モル%)						焼成 温度 (℃)	電 気 的 特 性				
				MnO ₂	BaO	CaO	SrO	Na ₂ B ₄ O ₇	SiO ₂		誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan\delta$ (%)	絶縁抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	温度特性	
実施例	1	99	1	8	54	0	0	0	20	20	1050	11500	2.6	10^{10} 以上	F
	2	99	1	8	0	10	0	0	24	50	1000	9600	2.7	"	F
	3	99	1	19	10	10	5	5	20	31	1030	11000	2.0	"	F
	4	99	1	5	10	10	5	5	29	26	1000	10600	2.0	"	F
	5	99	1	5	15	15	10	5	20	30	1000	11000	2.4	"	F
	6	98	2	"	"	"	"	"	"	"	980	9800	2.2	"	F
	7	95	5	"	"	"	"	"	"	"	950	9800	2.1	"	E
	8	90	10	"	"	"	"	"	"	"	910	2000	1.8	"	D
	9	85	15	"	"	"	"	"	"	"	890	1800	1.4	"	C
	10	80	20	"	"	"	"	"	"	"	850	1400	0.8	"	C
	11	70	30	"	"	"	"	"	"	"	770	950	0.2	"	B
	12	60	40	"	"	"	"	"	"	"	730	800	0.1	"	B
比較例	13	100	0	—	—	—	—	—	—	1050	800	15.0	10^8	C	

第 4 表

	材料 番号	誘電体 粉末 (重量%)	還元防 止剤 (重量%)	還元防止剤 (モル%)						焼成 温度 (℃)	電 気 的 特 性				
				ZnO	BaO	CaO	SrO	Na ₂ O	B ₂ O ₃		SiO ₂	誘電率 ε	誘電損失 tanδ (%)	絶縁抵抗 (Ω・cm)	温度特性
実施例	1	99	1	8	54	0	0	0	20	20	1050	12000	2.5	10 ¹⁰ 以上	F
	2	99	1	8	0	10	0	0	24	50	1000	9900	2.7	"	F
	3	99	1	10	10	10	5	5	20	31	1030	11500	2.9	"	F
	4	99	1	5	10	10	5	5	29	26	1000	11000	2.8	"	F
	5	99	1	5	15	15	10	5	20	20	1000	11200	2.5	"	F
	6	98	2	"	"	"	"	"	"	"	980	9800	2.2	"	F
	7	95	5	"	"	"	"	"	"	"	950	9000	2.1	"	E
	8	90	10	"	"	"	"	"	"	"	910	2000	1.7	"	D
	9	85	15	"	"	"	"	"	"	"	890	1900	1.5	"	C
	10	80	20	"	"	"	"	"	"	"	850	1450	0.8	"	C
	11	70	30	"	"	"	"	"	"	"	770	950	0.2	"	B
	12	60	40	"	"	"	"	"	"	"	730	800	0.1	"	B
比較例	13	100	0	—	—	—	—	—	—	—	1050	800	15.0	10 ⁸	C

特開平2-22806(8)

実施例3

一般式、

$d\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})-e\text{PbTiO}_3$ [式中、 d および e は定数]により示される組成からなり、第5表に示すような各組成成分比率の誘電体粉末に対し、
 $5\text{Li}_2\text{O} + 5\text{BaO} + 15\text{CaO} + 10\text{SrO} + 5\text{MgO} + 20\text{B}_2\text{O}_3 + 30\text{SiO}_2$ (モル%)なる一定の成分組成の還元防止剤を添加する以外は、実施例1と同一の方法により積層セラミックコンデンサ(第5表中の試料番号1~15)を作製した。その電気的特性を第5表に示す。

比較例3

還元防止剤を全く添加しない以外は、実施例3と同一の方法で積層セラミックコンデンサ(第5表中の試料番号16~20)を作製した。その電気的特性を第5表に示す。

第 5 表

	試料 番号	還元 防止剤 (重量%)	誘電体 粉末 (重量%)	誘電体粉末 (モル%)		焼成 温度 (℃)	電 気 的 特 性			
				$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	PbTiO_3		誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan\delta$ (%)	絶縁抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	温度特性
実 施 例	1	1	99	40	60	1600	1430	2.1	10^4 以上	B
	2	1	99	50	50	1600	9600	1.2	"	F
	3	1	99	60	40	980	4200	1.1	"	B
	4	1	99	70	30	1610	2550	0.8	"	B
	5	1	99	80	20	1610	1150	0.3	"	B
	6	10	90	40	60	930	310	1.3	"	B
	7	10	90	50	50	920	2200	0.8	"	D
	8	10	90	60	40	900	1600	0.8	"	B
	9	10	90	70	30	920	1100	0.1	"	B
	10	10	90	80	20	940	290	0.1	"	B
	11	30	70	40	60	800	110	0.3	"	B
	12	30	70	50	50	800	720	0.2	"	C
	13	30	70	60	40	790	420	0.1	"	B
	14	30	70	70	30	800	320	0.05	"	B
	15	30	70	80	20	800	110	0.01	"	B
比 較 例	16	0	100	40	60	1620	110	31.0	10^4	B
	17	0	100	50	50	1620	200	30.0	10^4	C
	18	0	100	60	40	1600	80	40.0	10^4	B
	19	0	100	70	30	1630	60	30.0	10^4	B
	20	0	100	80	20	1650	45	24.0	10^4	B

特開平2-22806(9)

実施例4

内部電極となる金属ペーストとして、銅ペーストの代わりに5 Pt-95 Cu(原子%)組成の銅合金ペーストまたは8 Pd-92 Cu(原子%)組成の銅合金ペーストを用いる以外は実施例1と同一の方法で積層セラミックコンデンサを製作し、実施例1と同一の方法で電気的特性を測定した。その結果、銅合金ペーストを用いた場合も銅ペーストを用いた場合と同じ特性が得られた。

なお、銅合金ペーストを用いる場合、銅以外の金属の種類および添加量により銅合金の導電率や融点が変化することがあり、純粋な銅に比べて大きく扱われないように選ばれる。このため、銅合金ペーストの組成は積層コンデンサの使用用途や酸化層を含む誘電体セラミックおよび還元防止剤の組成により規定される。

実施例5

内部電極となる金属ペーストとして、銅ペーストの代わりに銅ペーストまたは5 Pt-95 Cu(原子%)組成の銅合金ペーストに5重量%の302a

$O + 30 B_2O_3 + 40 SiO_2$ (モル%)組成のガラスフリットを添加したペースト、5重量%の80 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-15 Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-5 PbTiO₃(モル%)組成の誘電体粉末を添加したペースト、5重量%の5 Li₂O+15 BaO+15 CaO+10 SrO+5 MgO+20 B₂O₃+30 SiO₂(モル%)組成の還元防止剤を添加したペースト、および3重量%の前記誘電体粉末と2重量%の前記還元防止剤を添加したペーストを用いる以外は実施例1と同一の方法で積層セラミックコンデンサを製作し、実施例1と同一の方法で電気的特性を測定した。その結果、これら添加物を含むペーストを用いた場合も純粋な銅ペーストを用いた場合と同じ特性が得られた。

なお、銅ペーストまたは銅合金ペーストに対するガラスフリット、誘電体粉末、還元防止剤または誘電体粉末と還元防止剤の混合物の添加量は積層コンデンサの特性が大きく扱われないように選ばれるが、ほぼ40重量%以下である。

前記の実施例1〜5で示すように、本発明の積

層セラミックコンデンサは高い誘電率とともに $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上の良好な絶縁抵抗を有することがわかった。これに対し、比較例1〜3のコンデンサは誘電損失、絶縁抵抗等の特性が非常に劣り、コンデンサとしての使用に耐えないものであった。

発明の効果

以上記載したごとく、本発明によれば、内部電極として、銅または銅合金、ガラスフリットを添加した銅または銅合金、或いは誘電体粉末および/または還元防止剤を添加した銅または銅合金を用いるため、該内部電極にマイグレーションの心配がなくかつ導電率の高いコンデンサを低コストで製造できる。また、誘電体粉末に還元防止剤を混合するため、還元雰囲気中で焼成しても比較的誘電率が高く、 $10^{10} \Omega \text{cm}$ 以上の良好な絶縁抵抗を有する積層セラミックコンデンサを提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1a〜1c図は、本発明の積層セラミックコンデンサの各具体例の断面図、第2図は、絶縁および

銅の酸素分圧と温度の関係を示す図である。

図面中の主な符号はつぎのものを意味する。

1…誘電体セラミック、2…内部電極、3…外部電極。

特許出願人 株式会社 村田製作所
代理人 弁護士 青山 泰外1名

特開平2-22806(10)

第2図

